

EP 18 137 (5)

DEUTSCHE DEMOKRATISCHE REPUBLIK



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

PATENTSCHRIFT

(19) DD (11) 236 084 A1

4(51) C 03 B 20/00

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21)	WP C 03 B / 274 883 8	(22)	04.04.85	(44)	28.05.86
------	-----------------------	------	----------	------	----------

(71)	VEB Kombinat Technisches Glas Ilmenau, 6300 Ilmenau, Straße der DSF 1, DD
(72)	Reiß, Wolfgang, Doz. Dr. sc.; Jahn, Erhard, Dipl.-Phys.; Weiß, Karl-Heinz; Nagel, Herbert, Dipl.-Ing., DD

(54)	Verfahren zur Herstellung von geläuterten rotationssymmetrischen Kieselglashohlkörpern
------	--

(57) Das Verfahren ermöglicht neben dem Einsatz des konventionellen Rohstoffes Bergkristall auch die Verwendung von unkonventionellen Materialien. Verfahrensgemäß erfolgt das Einschmelzen des körnigen oder pulverförmigen Materials mittels eines Lichtbogens oder Plasmalichtbogens. Durch die Steigerung der Leistungsdichte bis  $100 \text{ W/cm}^2$  und der Zentrifugalbeschleunigung bis  $5000 \text{ ms}^{-2}$  wird eine Läuterung hoher Qualität erreicht. Die Anwendung eines Druckes bis  $4 \text{ MPa}$  verhindert ein Sieden der Schmelze. Die erfinderische Lösung zeichnet sich durch einen hohen Ausnutzungsgrad der Rohstoffe aus.

ISSN 0433-6461

4 Seiten

## Patentansprüche:

1. Verfahren zur Herstellung von geläuterten rotationssymmetrischen Kieselglashohlkörpern, bei dem der körnige oder pulverförmige Schmelzrohstoff chargenweise in ein gekühltes rotierendes Schmelzgefäß eingebracht wird, das aus einem mit dem heißen Schmelzrohstoff nicht reagierenden Material besteht, dort unter gleichzeitiger Anwendung von Plasma- bzw. Lichtbogenheizung und von Zentrifugalkräften von innen nach außen bis auf eine nur einige Kornlagen dicke Schicht geschmolzen und geläutert wird, die Schmelze im rotierenden Ofengefäß erstarrt und der entstandene Hohlkörper nach dem Abkühlen aus dem Schmelzgefäß entnommen wird, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Ausgangsmaterial bzw. die Schmelze zur Realisierung der Läuterung mit Leistungsdichten größer als  $50 \text{ W/cm}^2$  auf Temperaturen weit oberhalb des Schmelzpunktes aufgeheizt wird und zugleich eine Zentrifugalbeschleunigung größer als  $2000 \text{ m} \cdot \text{s}^{-2}$  erzeugt wird, derart, daß in der Schmelze befindliche Blasen zur inneren Oberfläche aufsteigen können, zur Durchführung des Läuterungsprozesses die genannten Werte für Leistungsdichte und Zentrifugalbeschleunigung für eine Zeitdauer von 0,1 bis 1 h nicht unterschritten werden und zur Verminderung von Materialverlusten durch Verdampfung ein Überdruck von 0,5 bis 5 MPa über der Schmelze erzeugt wird.
2. Verfahren nach Punkt 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß zur Herstellung von Hohlkörpern mit größerer Wandstärke nach dem vollständigen oder teilweisen Niederschmelzen des Schmelzrohstoffes im rotierenden Schmelzgefäß bei laufender oder zeitweise abgeschalteter Plasma- bzw. Lichtbogenheizung zusätzlich Schmelzgut in das Schmelzgefäß eingebracht (nachchargiert) und anschließend niedergeschmolzen und gemeinsam mit der vorangegangenen Charge geläutert wird.
3. Verfahren nach Punkt 1 und 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß der Nachchargiervorgang mehrfach durchgeführt wird.

## Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft die Herstellung von hochreinen blasenarmen Hohlkörpern aus Kieselglas und anderen silikatischen Stoffen, die unmittelbar oder nach entsprechender Weiterverarbeitung in der optischen und Lichtquellenindustrie sowie in der chemischen und Halbleiterindustrie eingesetzt werden.

## Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Bekannt ist, daß bei der schmelztechnischen Herstellung von Kieselglas und ähnlichen hochschmelzenden nichtmetallischen Materialien infolge der hohen Viskosität und des hohen Dampfdruckes im Schmelztemperaturbereich komplizierte, technisch unvollkommen beherrschte Vorgänge ablaufen. Die hohe Viskosität des geschmolzenen Materials im üblichen Schmelztemperaturbereich, die diejenige anderer Gläser um mehrere Größenordnungen übersteigt, hat zur Folge, daß in der Schmelze eingeschlossene Blasen diese nicht oder nur sehr schwer verlassen können. Infolge des hohen Dampfdruckes treten dabei sehr hohe Verdampfungsraten auf, die zu erheblichen Materialverlusten führen.

Bei den verschiedenen bekannten Verfahren zur Herstellung und/oder Läuterung von Kieselglas und ähnlichen Materialien wird versucht, die durch das konträre Verhalten von Dampfdruck und Viskosität bedingten Schwierigkeiten auf unterschiedliche Weise zu überwinden, um einen möglichst blasenarmen Werkstoff zu erschmelzen.

Bekannt ist, daß bei den Vakuumschmelzverfahren durch ein Absaugen der zwischen den Körnern des Schmelzgutes befindlichen Gase die Blasenbildung vermindert wird. In der Schmelze verbleibende Blasen werden vergrößert und dadurch deren Auftrieb verbessert, wobei Ansätze einer Läuterung erreicht werden.

Die DE 681 809 und 865 644 enthalten Angaben über die Herstellung von rotationssymmetrischen Hohlkörpern aus hochschmelzenden Stoffen, insbesondere Kieselglas, unter Verwendung von Rotationsöfen. Ferner zeigt die DE 30 14311 ein Verfahren zur Herstellung von speziellen Kieselglaserzeugnissen, z. B. Kieselglastiegeln. Hier soll, wie bei einem Rotations-Vakuumschmelzverfahren, die Blasenbildung durch ein außen angelegtes Vakuum verhindert werden und als Heizquelle ein Lichtbogen eingesetzt werden. Bei keiner der genannten Lösungen wird eine Läuterung im Sinne der Glastechnik erreicht. Weiterhin werden mit den WP 89 673 und 90 417 Lösungen eines Verfahrens zur Herstellung von rotationssymmetrischen Hohlkörpern aus Stoffen mit glasartigem Erstarrungsverhalten aufgezeigt, bei denen als Wesensmerkmal eine flüssige Schicht aus geschmolzenen Metallen oder Metalloxiden zwischen der Auskleidung des Rotationsofens und der Schmelze ein gleichmäßiges Strömen der Schmelze ermöglichen und die Korrosion der Auskleidung vermindern soll. Als mögliche Energiequelle wird hierbei auch Plasma erwähnt. Diese Verfahren gemäß WP 89 673 und 90 417 sind zur Herstellung von rotationssymmetrischen Hohlkörpern aus hochreinem geläutertem Kieselglas, die insbesondere einer thermischen Weiterbearbeitung unterzogen werden, nicht geeignet. Durchgeführte Versuche haben ergeben, daß eine Läuterung von Kieselglasschmelzen damit nicht möglich ist und daß aus der Zwischenschicht des flüssigen Metalls Ionen in die Kieselglasschmelze eindringen, die die Reinheit in völlig unzulässiger Weise verschlechtern, so daß eine Weiterverarbeitung unmöglich gemacht und ein Einsatz des Kieselglases in der Lichtquellen- und Halbleiterindustrie ausgeschlossen wird. Weiterhin sind mit den dargelegten Lösungen Temperaturen weit oberhalb des Schmelzpunktes von Kieselglas nicht zu erreichen, weil vorher die die flüssige Schicht bildenden Metalle stark zu verdampfen beginnen bzw. ihr Siedepunkt schon überschritten wird. Bei den bekannten Rotationsschmelzverfahren gelingt es gleichfalls nicht, einen blasenfreien Werkstoff zu erschmelzen, da der Blasenauftrieb trotz der begünstigten Wirkung der Zentrifugalkräfte so gering ist, daß die Mehrzahl der Blasen während einer üblichen Schmelzdauer nicht entweichen kann. Außerdem zeigen die mit diesen Verfahren hergestellten Hohlkörper starke Abweichungen von der Zylinderform, die auf eine ungleichmäßige Erwärmung des Schmelzgutes zurückzuführen sind. Daraus ergibt sich u. a. eine ungünstige Materialausnutzung.

Nach den Kompressionsverfahren hergestellte Materialien haben den Nachteil, daß bei einer formändernden thermischen Weiterverarbeitung der Durchmesser der Blasen sich wieder vergrößert und daraus resultierend die Qualität des Werkstoffes sich wiederum verschlechtert.

Die Blasenreduzierung durch Verwendung leicht diffundierender Gase hat die Nachteile, daß Diffusionsvorgänge bei den üblichen Temperaturen lange Zeiträume beanspruchen und ein Teil der Gase gelöst im Werkstoff verbleibt und zu einer Minderung bestimmter Eigenschaften führen kann.

Der Nachteil der Dünnschichtschmelzverfahren liegt in der niedrigen Schmelzleistung und damit der geringen Produktivität. Außerdem ist es kaum möglich, allseitig homogene Schmelzlinge herzustellen. Mit den bekannten Lichtbogen- oder Plasmalichtbogenschmelzverfahren kann gleichfalls kein blasenfreier Werkstoff hergestellt werden.

Bei den bekannten Verfahren zur Herstellung von hochschmelzenden Stoffen, insbesondere Kieselglas, erfolgt eine echte Läuterung des Materials nicht. Eine Minderung des üblicherweise hohen Verdampfungsverlustes wird mit den bekannten Schmelzverfahren nicht bzw. nur teilweise und zum Nachteil bestimmter Werkstoffeigenschaften erreicht.

Nachteilig bei vielen der bekannten Verfahren ist weiterhin, daß nur ganz bestimmte, geeignete Schmelzrohstoffe und eng begrenzte Kornspektren eingesetzt werden können. Dies erfordert einen sehr hohen Aufwand in der Aufbereitungsphase.

### Ziel der Erfindung

Das Ziel der Erfindung ist ein hocheffektives Herstellungsverfahren für hochreine blasenarme Kieselglashohlkörper, das die Nachteile der bekannten Lösungen und Methoden überwindet, sich durch eine gegenüber dem Stand der Technik verkürzte Schmelzzeit, hohe Produktivität und hohe Materialausnutzung auszeichnet und mit dem auch solche Schmelzrohstoffe verarbeitet werden können, die mit den bekannten Lösungen und Methoden nur eingeschränkt oder überhaupt nicht nutzbar sind.

### Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein ökonomisch vorteilhaftes Verfahren zur Herstellung von rotationssymmetrischen Kieselglashohlkörpern sowohl aus konventionellen als auch aus unkonventionellen, mit bekannten Verfahren nicht oder nur eingeschränkt nutzbaren Kieselglasrohstoffen zu entwickeln, bei dem während der schmelzflüssigen Phase eine Läuterung der Schmelze durch Beseitigung der beim Einschmelzen des körnigen oder pulverförmigen Schmelzgutes entstehenden Blasen erreicht wird und die hergestellten Kieselglashohlkörper eine Reinheit aufweisen, die gleich oder besser als die des eingesetzten Schmelzgutes ist und gleichzeitig der Ausnutzungsgrad der eingesetzten Rohstoffe gegenüber dem Stand der Technik erheblich verbessert wird.

Erfindungsgemäß wird die Aufgabe dadurch gelöst, daß der kristalline oder amorphe, feinkörnig aufgemahlene Kieselglasrohstoff gleichmäßig einem Schmelzgefäß zugeführt, mit Lichtbogen- oder Plasmaheizung sehr hoher Leistung bei Leistungsdichten von 50 bis 200 W/cm<sup>2</sup> auf Temperaturen weit oberhalb des Schmelz- oder Erweichungspunktes aufgeheizt und damit die Viskosität der Schmelze weit unter die bei den bekannten Verfahren und Methoden erreichten Werte abgesenkt wird, derart, daß bei gleichzeitiger Unterstützung durch hohe Zentrifugalbeschleunigung (größer als 2000 m · s<sup>-2</sup>) eine echte Läuterung der Schmelze im Sinne der Glastechnik erreicht wird und die in der Schmelze eingeschlossenen Blasen zur inneren Oberfläche aufsteigen können. Durch Anwendung von Drücken zwischen 0,1 und 5 MPa im Schmelzraum können dabei die Verdampfungsverluste klein gehalten bzw. ein Sieden der Schmelze verhindert werden.

Im Ergebnis werden gut geläuterte, blasenarme und damit hochwertige Kieselglashohlkörper erhalten. Im Zusammenhang mit der angewendeten hohen Leistung wird bei dem erfindungsgemäßen Verfahren die Schmelzzeit gegenüber der herkömmlichen Technologie (z. B. dem Rotovak-Verfahren) drastisch reduziert und eine um den Faktor 3 bis 5 erhöhte Produktivität erreicht. Die geforderte extreme Reinheit der Kieselglashohlkörper wird dadurch erhalten, daß der Kieselglasrohstoff bzw. die Schmelze nur mit dem gekühlten, erfindungsgemäß nicht ausgekleideten Schmelzgefäß in Berührung kommt, mit dem keine Reaktion stattfindet, so daß keine Fremdionen in die Schmelze einwandern können.

Weiterhin ergeben sich daraus eine sehr gute Maßhaltigkeit der hergestellten Hohlkörper und nur geringe Nachbearbeitung (Schleifen), daraus resultiert ein sehr hoher Materialausnutzungsgrad.

Die erfindungsgemäß erreichte Läuterung gestattet, daß neben dem Einsatz der konventionellen Kieselglasrohstoffe (Bergkristall) auch andere SiO<sub>2</sub>-Träger, z. B. Gangquarze, die mit anderen Verfahren nicht oder nur eingeschränkt verarbeitet werden können, weil die bei diesen Materialien verstärkt vorhandenen Gas-Flüssigkeitseinschlüsse eine Trübung durch feine Blasen der Schmelze bzw. des Kieselglases hervorrufen, verarbeitet werden können. Beim erfindungsgemäßen Verfahren verlassen diese Blasen die Schmelze, so daß im Ergebnis ein klares Glas erhalten wird.

Darüber hinaus werden bei dem Verfahren auch solche Kieselglasrohstoffe eingesetzt, deren Schüttdichte deutlich kleiner ist, als diejenige der konventionellen Rohstoffe. Kieselglashohlkörper mit der erforderlichen Wandstärke werden erfindungsgemäß durch eine weiterhin durchführbare Nachchargierung hergestellt.

— — — — —

• • • •

Das Einschmelzen des Schmelzgutes erfolgt mit einem Plasmalichtbogen vorzugsweise unter Normaldruck in Argonatmosphäre mit Leistungsdichten von etwa  $20 \text{ W/cm}^2$ .

Um ein Sieden der Schmelze bei diesen Temperaturen sicher zu verhindern, kann während dieser Phase ein Druck von 1–4 MPa angelegt werden.

Nach Beendigung der Läuterung sind Leistungsdichte und gegebenenfalls Druck im Schmelzgefäß zu reduzieren und der Plasmalichtbogen abzuschalten. In der sich anschließenden Abkühlphase erstarrt das erschmolzene Kieselglas im Schmelzgefäß in Form eines zylindrischen Hohlkörpers und kann dem Schmelzgefäß entnommen werden.